

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-112162
 (43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.CI. G03G 5/14
 G03G 5/00
 G03G 5/06
 G03G 5/10

(21)Application number : 11-218418 (71)Applicant : CANON INC
 (22)Date of filing : 02.08.1999 (72)Inventor : NAGASAKA HIDEAKI
 GO SHINTETSU
 SEKIDO KUNIHIKO
 MAEDA TATSUO
 MIYAZAKI HAJIME

(30)Priority

Priority number : 10232373 Priority date : 05.08.1998 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor which has enough high sensitivity in a long wavelength region and stable potential against repeated use or environmental changes and which does not produce positive and negative ghosts by forming a specified intermediate layer.

SOLUTION: The intermediate layer contains a polyamide resin and zirconium compd. expressed by $(R10)_m-Zr-L_n$, or a polyamide resin, zirconium alkoxide and polymer produced from compd. expressed by the formula. The weight ratio of polyamide resin/zirconium compd. is 1/99 to 45/65. In the formula, R1 is a hydrogen atom or alkyl group, L is an org. group, and m, n satisfy $m>0$ and $n>0$, R2, R4 are alkyl groups, hydroxyl groups or alkoxy groups and may be same or different, R3 is an alkylene group. The weight ratio of polyamide resin/zirconium compd. or polyamide resin/zirconium alkoxide is preferably 2/98 to 30/70.



$R_2 CR_3 CR_4$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-112162
(P2000-112162A)

(43)公開日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト [*] (参考)
G 0 3 G	5/14 1 0 1	G 0 3 G 5/14	1 0 1 D
	5/00 1 0 1		1 0 1
	5/06 3 7 1		3 7 1
	5/10	5/10 B	

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平11-218418	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 平成11年8月2日(1999.8.2)	(72)発明者 長坂 秀昭 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平10-232373	(72)発明者 吳 信哲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32)優先日 平成10年8月5日(1998.8.5)	(74)代理人 100081134 弁理士 狩野 有
(33)優先権主張国 日本 (J P)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真感光体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】長波長領域において十分な高感度を有し、耐久及び環境変動によつても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない電子写真感光体を提供することである。

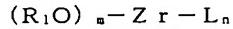
【解決手段】導電性支持体上に中間層、感光層を積層してなる電子写真感光体において、該中間層がポリアミド樹脂としてナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体とジルコニウム化合物としてジルコニウムテトラ-n-ブトキサイドより生成する重合体からなり、ポリアミド樹脂/ジルコニウム化合物の重量比が1/99~45/65であることを特徴とする電子写真感光体。

1

【特許請求の範囲】

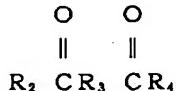
【請求項1】 導電性支持体上に中間層、感光層を積層してなる電子写真感光体において、該中間層がポリアミド樹脂と下記一般式(I)で示されるジルコニウム化合物、もしくはポリアミド樹脂とジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式(II)で示される化合物より生成する重合体を含有し、ポリアミド樹脂/ジルコニウム化合物の重量比が1/99~45/65であることを特徴とする電子写真感光体。

一般式(I)



(式中、R₁は水素原子もしくはアルキル基を、Lは有機基を示し、m>0、n>0である。)

一般式(II)



(R₂、R₄はアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかを示し、それぞれ異なってもよい。R₃はアルキレン基を示す。)

【請求項2】 中間層のポリアミド樹脂/ジルコニウム化合物もしくはポリアミド樹脂/ジルコニウムアルコキサイドの重量比が2/98~30/70である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 中間層のポリアミド樹脂がアルコール可溶性である請求項1または請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 中間層のポリアミド樹脂がナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体である請求項1から請求項3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 中間層のポリアミド樹脂がN-メトキシメチル化ナイロンである請求項1から請求項3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 導電性支持体がホーニング処理されたアルミニウムまたはアルミニウム合金である請求項1から請求項5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】 導電性支持体が導電性酸化物及び接着樹脂を含有する導電性被膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金である請求項1から請求項6のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項8】 導電性金属酸化物が酸化スズ、酸化チタンまたは硫酸バリウム微粒子である請求項7記載の電子写真感光体。

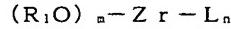
【請求項9】 感光層が、Cu K α 特性のX線回折におけるプラグ角(2θ±0.2°)が9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する請求項1から請求項8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項10】 導電性支持体上に、中間層、感光層を

2

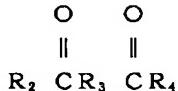
積層してなる電子写真感光体の製造方法において、ポリアミド樹脂、水及び下記一般式(I)で示されるジルコニウム化合物、もしくはポリアミド樹脂、水、ジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式(II)で示される化合物を含有し、ポリアミド樹脂/ジルコニウム化合物もしくはポリアミド樹脂/ジルコニウムアルコキサイドの重量比が1/99~45/65である溶液を用いて中間層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

一般式(I)



(式中、R₁は水素原子もしくはアルキル基を、Lは有機基を示し、m>0、n>0である。)

一般式(II)



(R₂、R₄はアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかを示し、それぞれ異なってもよい。R₃はアルキレン基を示す。)

【請求項11】 一般式(I)で示されるジルコニウム化合物中のnがn<4である請求項10記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項12】 一般式(II)で示される有機化合物のモル数がジルコニウムアルコキサイドのモル数の4等量未満である請求項10記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特定の中間層を有する電子写真感光体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体は、基本的には帯電及び光を用いた露光により潜像を形成する感光層と、その感光層を設けるための支持体としての導電性の基体からなっている。しかし、基体上に直接感光層を形成した場合、基体表面の汚れ、形状や性状の不均一、粗さはそのまま感光層の成膜ムラとなって現れ、その結果、得られる画像に白抜け、黒点、濃度ムラ等が発生すると言う問題が生じる。更に、基体との密着性確保、感光層の電気的破壊の保護、感光層へのキャリア注入性の改良等のために、直接に感光層を塗布形成するよりも、基体と感光層の間に中間層を設けることが行われてきた。

【0003】 中間層を形成する材料として例えばポリアミド樹脂(特開昭46-47344号公報、特開昭52-25638号公報及び特開昭58-95351号公報)、ポリエチレン(特開昭52-20836号公報及び特開昭54-26738号公報)、ポリウレタン(特開昭49-10044号公報及び特開昭53-89435号公報)、カゼイン(特開昭55-103556号公報)

報)、ポリペプチド(特開昭53-48523号公報)、ポリビニルアルコール(特開昭52-100240号公報)、ポリビニルピロリドン(特開昭48-30936号公報)、酢酸ビニルーエチレン共重合体(特開昭48-26141号公報)、無水マレイン酸エシテル重合体(特開昭52-10138号公報)、ポリビニルブチラール(特開昭57-90639号公報及び特開昭58-106549号公報)、第四級アンモニウム塩含有重合体(特開昭51-126149号公報及び特開昭56-60448号公報)等が知られている。

【0004】しかし、これら樹脂は多くの場合吸湿性が高く、外界の湿度により抵抗値も大きく変化し、樹脂単独で中間層を形成した場合、残留電位の増加や低温低湿下、高温高湿下の環境における感光体の電気特性の変動が生じ、画像欠陥の改善も十分でなかった。そこで、抵抗値が環境変化に依存しにくい樹脂として、架橋性の樹脂を中間層に用いる提案もなされている。例えばメラミン樹脂を用いる例(特開平4-22966号公報、特公平4-31576号公報、特公平4-31577号公報)、フェノール樹脂を用いる例(特開平3-48256号公報)、エポキシ樹脂を用いる例(特開昭52-121325号公報)等が知られている。しかし、これらの方法も抵抗値の環境依存性は比較的小さいが絶対値が高く残留電位上昇の原因となったり、繰り返し使用の際に環境依存性が大きくなっていく等の問題が生じる。

【0005】また、特開昭61-94057号公報には有機金属化合物を用いることが、また特開平2-189559号公報にはジルコニウム化合物とシラン化合物の混合物よりなる硬化膜が好ましいことが開示されている。これら無機系の中間層を用いた場合、高温高湿、低温低湿等の環境においても電気特性は比較的安定し、抵抗値も残留電位を大幅に上昇させることはないとなっている。また特開平6-202365号公報には残留電位低減や異常画像対策としてポリアミド樹脂にジルコニウム化合物を添加した例が報告され、特開平2-124673号公報及び特開平5-273777号公報には、上記硬化膜のクラックを減少するためにブチラール樹脂を無機成分に対して5~25wt%の範囲で添加することで塗工液がゲル化することなく電位が安定し、画像欠陥のない感光体を作製している。

【0006】上記のように、中間層により基体の欠陥等に起因する感光体の特性低下、白抜け、黒点等の画像欠陥防止や耐久及び環境変動における感度の低下を防ぐ検討が行われてきた。

【0007】現在電子写真装置に用いられている光源は半導体レーザーが主流であり、感光体中の電荷発生層に用いる電荷発生材料もその半導体レーザーの発振波長の790nm前後という比較的長波長に感度を持つ材料が検討されている。その中でも長波長光に対して感度を有する、アルミクロルフタロシアニン、クロロインジウム

フタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロゴリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン及びオキシチタニウムフタロシアニン等の各種金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニンについて多くの研究がなされている。

【0008】また、このうち多くのフタロシアニン化合物は様々な結晶形を有することで知られており、例えば無金属フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 x 型及び ζ 型等があり、銅フタロシアニンでは α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型及び x 型等があることが一般的に知られている。その他、結晶形の違いが電子写真特性(感度や耐久時の電位安定性等)や塗料化した場合の塗料特性似も大きな影響を与えることも一般に知られている。

【0009】特に長波長の光に対して高い感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンに関しても上述のごとく無金属フタロシアニンや銅フタロシアニン等、他のフタロシアニンと同様に多くの結晶形が存在する。例えば、特開昭59-49544号公報(USP4, 444, 861)、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報(USP4, 728, 592)、特開昭62-67094号公報(USP4, 664, 997)、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報及び特開昭64-17066号公報に各々結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

【0010】これらのオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生層に用いた電子写真感光体は非常に高感度であり、且つ赤外領域にまで感度を有しているが、高感度ゆえ励起された分子及び発生キャリアの絶対数が多く、帯電一露光を繰り返す電子写真プロセスにおいて電荷分離を起こさない励起種、電子、ホール等が感光体中に残存しやすく、一種のメモリーとして電位変動を起こしやすいという欠点がある。

【0011】現在プリンターでよく使用されている暗部電位部分を非現像部とし明部電位部分を現像部分とする負帯電現像プロセス(いわゆる反転現像系)を用いた場合についてメモリーが画像に与える現象を説明する。

【0012】例えば露光時に発生した電子が中間層内や感光層と中間層の界面に残存すると、次の露光時に発生キャリア数が減少し、前プリント時に光が当たった印字部分の感度が遅くなり、次プリント時に全面黒画像を取ると、印字部分が白く浮き出る、いわゆるネガゴースト現象が顕著に現れてしまう。このネガゴーストは感光体を暗所に放置した後等プリント初期の段階で多く見られる現象である。

【0013】逆に、前プリント時に光が当たった印字部分の感度が速くなり、次プリント時に全面黒画像を取ると、印字部分が黒く浮き出る、いわゆるポジゴースト現

象が起こる場合もある。このポジゴーストの例では、露光時に感光層にホールが残存し次の露光時に発生するホールと合わせて感度自体が速くなる時に発生したり、残存している励起種が次の帶電時に電荷分離を起こし帶電電位が低下する場合等がある。またポジゴーストはプリント枚数が多くなる程顕著になる傾向がある。前述のネガゴーストと併せ、感光体によっては初期段階においてはネガゴーストが発生しプリントを続けていくとポジゴーストに変化していく感光体や初期からポジゴーストが発生する感光体等様々である。

【0014】ネガ、ポジ両ゴーストの発生メカニズムは非常に複雑であり詳細は不明であるが、感光層と直接接している中間層によっても大きく変わると予想される。ゴースト低減の提案として、中間層に多環キノン、ペリレン等を含有させた例（特開平8-146639号公報）、メタロセン化合物と電子吸引性化合物、メラミン樹脂を用いた例（特開平10-73942）、金属酸化物微粒子とシランカップリング剤を用いた例（特開平8-22136号公報）、シランカップリング剤で表面処理した金属酸化物微粒子を用いた例（特開平9-258469号公報）等が発表されている。

【0015】また、上記ゴースト現象は、導電性の基体上に直接感光層を形成した場合に比較し、中間層を用いた感光体において特に発現し易い。つまり、前述したように、基体の欠陥に起因する感光体の特性低下、白抜けや黒点の防止、耐久及び環境変動における感度の低下を防ぐために用いられた中間層が逆に新たなゴーストという画像欠陥を招いていると考えられる。

【0016】検討によれば、これまでに公報で開示された中間層及びその塗工液は下記4つの特性の一部は改善されているが、いずれかの特性を犠牲にしているという欠点があった。1. 経時変化によりゲル化せず、ポットライフが良く、2. 成膜性、密着性が良好であり、3. 耐久試験及び環境変動によっても電位が安定し、4. ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、経時変化によりゲル化せず、ポットライフが良く、成膜性、密着性が良好である中間層塗工液を用い、長波長領域において十分な高感度を有し、耐久及び環境変動によっても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しない電子写真感光体を提供することである。また、該電子写真感光体の製造方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

【0019】本発明は、導電性支持体上に中間層、感光層を積層してなる電子写真感光体において、該中間層がポリアミド樹脂と下記一般式（I）で示されるジルコニウム化合物、もしくはポリアミド樹脂とジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式（II）で示される化合物

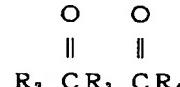
より生成する重合体を含有し、ポリアミド樹脂／ジルコニウム化合物の重量比が1/99～45/65であることを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式（I）



（式中、R₁は水素原子もしくはアルキル基を、Lは有機基を示し、m>0、n>0である。）

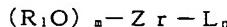
一般式（II）



（R₂、R₄はアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかを示し、それぞれ異なってもよい。R₃はアルキレン基を示す。）

【0020】また、本発明は、導電性支持体上に、中間層、感光層を積層してなる電子写真感光体の製造方法において、ポリアミド樹脂、水及び下記一般式（I）で示されるジルコニウム化合物、もしくはポリアミド樹脂、水、ジルコニウムアルコキサイド及び下記一般式（II）で示される化合物を含有し、ポリアミド樹脂／ジルコニウム化合物もしくはポリアミド樹脂／ジルコニウムアルコキサイドの重量比が1/99～45/65である溶液を用いて中間層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法から構成される。

一般式（I）



（式中、R₁は水素原子もしくはアルキル基を、Lは有機基を示し、m>0、n>0である。）

一般式（II）



（R₂、R₄はアルキル基、水酸基、アルコキシ基のいずれかを示し、それぞれ異なってもよい。R₃はアルキレン基を示す。）

【0021】

【発明の実施の形態】前記一般式（I）中のLで示した有機基としてはアセチルアセトン、2,4-ヘプタンジオール等のβ-ジケトン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチル等のケトエステル類、乳酸、酢酸、サリチル酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸類、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸エチル、リンゴ酸エチル等のヒドロキシカルボン酸エシテル類、ジエチレングリコール、オクタンジオール、ヘキサンジオール等のグリコール類、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトアルコール類から水素原子や水酸基が一部抜け、ジルコニウムと結合したものが好ましい特性を与える。例えば、カルボン酸基を持つ酢酸等はエステル結合でジルコニウムと結合し、β-ジケトン等はジルコニウムと共有結合及び配

位結合でキレート化合物の状態になっていると考えられる。

【0022】なお、R₁OやLが一分子中に複数ある場合、それぞれのR₁O、それぞれのLは全て同じである必要はなく、異なっていてもよい。

【0023】一般式(I)で示したジルコニウム化合物の例としては、ジルコニウムトリー-n-ブトキサイドペントアンジオネート、ジルコニウムジーn-ブトキサイド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムトリイソプロポキサイドペンタンジオネート、ジルコニウムジイソプロポサイド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムトリー-n-ブトキサイドエチルアセトアセテート、ジルコニウムジーn-ブトキサイド(ビスエチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリー-n-ブトキサイドメチルアセトアセテート、ジルコニウムジーn-ブトキサイド(ビスマチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキサイドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムビス(トリエタノールアミン)ジーn-ブトキサイド、ジルコニウムラクテート、メタクリートジルコニウムブトキサイド、ステアリートジルコニウムブトキサイド等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0024】また、本発明ではジルコニウムアルコキサイド及び一般式(I I)で示される化合物の両者を用いることで、一般式(I)で示されるジルコニウム化合物の代わりとなる。ジルコニウムアルコキシドとしては、ジルコニアにメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等炭素数1以上のアルコキシ基が四つ結合したものであり、それぞれ異なってもよい。ジルコニウムアルコキサイドの例としては、ジルコニウムテトラメトキサイド、ジルコニウムテトラエトキサイド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキサイド、ジルコニウムテトラ-t-ブトキサイド、ジルコニウム-2-エチルヘキシオキサイド、ジルコニウムイソプロポキサイド、ジルコニウムトリブトキシイソプロポキサイド等が挙げられ、一般式(I I)で示される化合物の例としては、アセチルアセトン、2, 4-ヘプタンジオン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチル、乳酸、酢酸、サリチル酸、リンゴ酸、乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸エチル、リンゴ酸エチル、ジエチレングリコール、オクタンジオール、ヘキサンジオール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0025】ポリアミド樹脂としては、如何なるものでも良いが、溶解性、体積抵抗率の環境変動等の点から、ナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体及びN-メトキシメチル化ナイロンが好ましく、ポリアミド樹脂/ジルコニウム化合物の重量比は1/99~45/65、より好ましくは2/98~30/70である。ポリアミド樹脂が上記の割合以上であると樹脂の吸湿性の影響が大きくなり、環境変動に対して感光体特性が大きく依存すると共にボジゴーストが発生し易く、逆にジルコニウム化合物の割合が大きい場合には塗工時にムラが生じ易く密着性も低下し易い。

【0026】これらの樹脂は単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】本発明で示しているように、ポリアミド樹脂とジルコニウムアルコキサイド、水、一般式(I I)で示す化合物の好ましい混合比よりなる塗工液を用い形成された中間層は、いかなる環境においても電気特性ひいては白抜け、黒点等の画像特性、密着性が良好であり、導電性の基体表面の影響を受けず、更には高感度で電荷発生量の多いオキシチタニウムフタロシアニンを用いてもゴーストが発生しない感光体を提供できる。

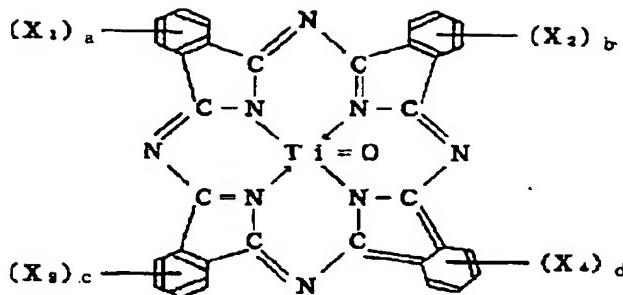
【0028】本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンのCu K α 特性X線回折パターンは、図1に示すようにブリッゲ角(2θ±0.2°)の9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°の位置に強いピークを示すことが好ましい。上記ピークはピーク強度の強い上位4点を採ったものであり、主要なピークとなっている。

【0029】図1のX線回折図において特徴的なことは、上記4点のピークのうち、27.1°のピークが一番強く、9.0°のピークが二番目に強い。また、17.9°の位置に上記4点より弱いピーク更に弱いピークが13.3°の位置にある。また、10.5°~13.0°、14.8°~17.4°及び18.2°~23.2°の範囲には実質的にピークがない。

【0030】なお、本発明においてX線回折のピーク形状は、製造時における条件の相違によって僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もありうる。図1の場合には、8.9°のピークの山は9.4°付近に、また14.2°のピークの山は14.1°付近に別のスプリットしたピークが見られる。

【0031】本発明において用いられるオキシチタニウムフタロシアニンの構造式を下記に示す。

【化1】



式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は C 1 または B r を表し、a、b、c、d は 0 ~ 4 の整数である。

【0032】本発明における導電性支持体はその表面を適度に荒らした支持体が用いられ、具体的にはアルミニウム及びアルミニウム合金をホーニング処理した支持体もしくはアルミニウム及びアルミニウム合金上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性被膜を有する支持体を用いることが好ましい。

【0033】近年は特にレーザービームを応用したプリンター（LBP）、LED、液晶シャッターを応用したプリンター等の開発が盛んに行われているが、導電性支持体表面が平滑面である場合、レーザー光の干渉といわれる現象を生じ、画像上にいわゆる干渉縞を生ずる。この干渉縞を防止するために、各種の技術が検討されているが、最も有効な技術の一つとして、支持体を粗面化する方法が挙げられる。また、粗面化によって導電性支持体の表面積が増加し中間層との間に十分な接着強度が得やすく、良好な耐久性能も得られる。本発明においては、樹脂量を変化させることで密着性はコントロールできるが、干渉縞を防止するためには導電性支持体が粗面化されていることが必要であり、上記の加工をした支持体を用いることで白抜け矢ゴースト等が発生せず画像品質を維持したまま干渉縞の発生を抑制できる。

【0034】ホーニング処理としては、湿式及び乾式での処理方法があるがいずれを用いてもよい。湿式ホーニング処理は、水等の液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重及び懸濁温度等により制御することができる。同様に、乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアーにより、高速度で導電性支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同じように表面粗さを制御することができる。これら湿式または乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄、ガラスビーズ等の粒子が挙げられる。

【0035】導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性被膜をアルミニウムやアルミニウム合金の支持体に塗布し導電性支持体とする方法では、導電性被膜中にはフィラーとして、導電性粒子からなる粉体を含有する。

この方法では微粒子を被膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させ干渉縞を防ぐと共に塗布前の支持体の傷や突起等を隠蔽する効果もある。微粒子には酸化チタン、硫酸バリウム等が用いられ、必要によってこの微粒子に酸化スズ等で導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗としている。導電性微粒子粉体の比抵抗は 0.1 ~ 1 000 $\Omega \text{ cm}$ 、更には 1 ~ 1 000 $\Omega \text{ cm}$ が好ましい。本発明において、粉体比抵抗は三菱油化（株）製の抵抗測定装置ロレスタ AP（Lo rest a Ap）を用いて測定した。測定対象の粉体は、500 kg/cm² の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。微粒子の平均粒径は 0.05 ~ 1.0 μm 、更には 0.07 ~ 0.7 μm が好ましい。本発明において、微粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定した値である。フィラーの含有量は、導電性被膜層に対して 1.0 ~ 9.0 重量%、更には 5.0 ~ 8.0 重量% が好ましい。被覆層には、必要に応じてツツ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0036】本発明の導電性被膜に用いられる結着樹脂としては、例えばフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、ポリビニールアセタール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステル樹脂等が好ましい。

【0037】導電性被膜は、例えば浸漬あるいはマイヤーバー等による溶剤塗布で形成することができる。導電性被膜の膜厚は 0.1 ~ 30 μm 、更には 0.5 ~ 20 μm が好ましい。また、導電性被膜の体積抵抗率は 10¹³ $\Omega \text{ cm}$ 以下、更には 10¹² $\Omega \text{ cm}$ 以下 10¹⁰ $\Omega \text{ cm}$ 以上が好ましい。本発明において、体積抵抗率はアルミニウム板上に測定対象の導電性被膜を塗布し、更にこの被膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値を pA メーターで測定して求めた。導電性被膜には、被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体以外に、酸化亜鉛や酸化チタン等の粉体からなるフィラーを含有してもよい。更に、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

【0038】次に、本発明の電子写真感光体の感光層について説明する。本発明の感光層としての光導電層の構成は電荷発生物質と電荷輸送物質の両方を含有する単層

型と電荷発生層と電荷輸送層を導電性支持体上に積層した積層型がある。

【0039】以下に、積層型の感光体について説明する。積層型の感光体の構成としては、導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層したものと、逆に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層したものがある。

【0040】積層型の感光体の電荷輸送層は主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサゾール、ジアゾール、ピラゾリン等の含窒素環化合物、ヒドロゾン化合物、スチリル化合物等の電荷輸送物質を成膜性を有する樹脂に溶解させた塗工液を用いて形成される。このような成膜性を有する樹脂としてはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリアリレート樹脂等が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は5～40μm、好ましくは10～30μmである。

【0041】電荷発生層は本発明における電荷発生物質として例えばオキシチタニウムフタロシアニンを適當な結着樹脂溶液と共に分散し塗布乾燥することによって形成される。なお、電荷発生層は結着樹脂を用いずに蒸着によって形成することもできる。子で用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリニステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体樹脂等が挙げられる。このような電荷発生層の膜厚は5μm以下、好ましくは0.01～3μmである。

【0042】また、本発明における感光層の表面に傷、摩耗等の機械的な損傷を防止する意味で保護層を設けることも可能である。保護層を構成する材料としては、例えばポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリアクリルエーテル樹脂、ポリアセタル樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、ホスファゼン樹脂等の樹脂またはアクリル変性エポキシ樹脂、アクリル変性ウレタン樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂等の熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂等が用いられる。保護層の膜厚は0.2～10μm程度が適当である。

【0043】以上の各層に用いられる樹脂中にはクリーニング性、耐摩耗性等の改善のためにポリ四フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フッ素系グラフ

トボリマー樹脂、シリコーン系グラフトボリマー樹脂、フッ素系ブロックボリマー樹脂、シリコーン系ブロックボリマー樹脂、シリコーン系オイル潤滑剤を含有させてよい。

【0044】また、保護層の抵抗制御の目的で酸化スズ、導電性酸化チタン等の粉体を分散させてもよい。更に、耐候性を向上させる目的で、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加物を加えてもよい。

【0045】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機、レーザービームプリンター等の他CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、ファクシミリ、レーザー製版等の電子写真応用技術に広く用いることができる。

【0046】次に、本発明の電子写真感光体を用いるプロセスカートリッジ並びに電子写真装置について説明する。図2に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段(不図示)からの露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0047】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像転写を受けた転写材7は感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図のように、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0048】本発明においては、上述の感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも1つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることができる。また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光を

用いる、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0049】

【実施例】実施例1

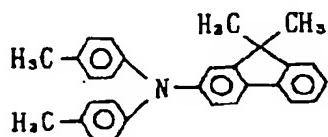
外径φ30.0mm、内径φ28.5mm、長さ260mmのアルミニウム引抜き管をホーニング処理し、それを超音波水洗浄し、導電性支持体とした。

【0050】次に、メトキシエタノール160重量部(以下部)にジルコニウムテトラ-n-ブトキサイドの85%ブタノール溶液(関東化学(株)製)90部を滴下し、メトキシエタノール/水=160部/11部の混合溶液を更に加える。アセチルアセトン(一般式(I-I)で示す化合物)20部をメタノール200部に加えた溶液を上記ジルコニウムアルコキサイド/水混合溶液に滴下した後、ポリアミド樹脂としてナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体(商品名アミランCM8000、東レ(株)製)の10wt%メタノール液を7.7部を混合して調製した中間層用塗布液を上記アルミシリンドー上に浸漬塗布し150℃で20分間加熱乾燥して、0.3μmの中間層を形成した。

【0051】次に、電荷発生材料として図1に示す結晶パターンを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料4部、ポリビニルブチラール樹脂(商品名BX-1、積水化学工業(株)製)2部、シクロヘキサン34部からなる混合液をサンドミルで8時間分散した後、テトラヒドロフラン60部を加えて電荷発生層用の分散液を調製した。この分散液を前記中間層上に浸漬塗布し、95℃で10分間加熱乾燥して、0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0052】次に、下記構造式のトリアリールアミン化合物50部

【化2】



とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂50部をモノクロルベンゼン400部に溶解した溶液を前記電荷発生層上に浸漬塗布し、110℃で1時間加熱乾燥して、25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製し、実施例1とした。

【0053】実施例2

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を16部とした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、実施例2とした。

【0054】実施例3

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を85部とした以

外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、実施例3とした。

【0055】実施例4

電荷輸送層の膜厚を14μmとした以外は実施例3と同様に電子写真感光体を作製し、実施例4とした。

【0056】実施例5

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を325部とした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、実施例5とした。

【0057】実施例6

中間層形成の溶液を以下のものとした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、実施例6とした。ジルコニウムジ-n-ブトキサイド(ビス-2,4-ペンタジオネット)の60%のブタノール溶液(チッソ社製)128部、メトキシプロパノール150部を混合し、メトキシプロパノール/水=150部/11部の混合溶液を更に加える。ナイロン6-66-610-12の4元ナイロン共重合体(商品名アミランCM8000、東レ(株)製)の10wt%メタノール液を325部を更に混合して調製した中間層用塗布液を上記アルミシリンドー上に浸漬塗布し150℃で20分間加熱乾燥して、0.3μmの中間層を形成した。

【0058】実施例7

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を625部とした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、実施例7とした。

【0059】実施例8~12

中間層の塗布液のアセチルアセトン20部をアセト酢酸エチル26部に、ポリアミド樹脂としてN-メトキシメチル化ナイロン(商品名トレジンEF-30T、帝国化學工業(株)製)を用いた以外は実施例1~5と同様に電子写真感光体を作製し、実施例8~12とした。

【0060】実施例13

中間層の塗布液のジルコニウムテトラ-n-ブトキサイドをジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセートトリ-n-ブロポキサイド77部とアセチルアセトンを加えなかった以外は実施例5と同様に電子写真感光体を作製し、実施例13とした。

【0061】実施例14

中間層の塗布液のアセチルアセトン20部をアセト酢酸エチル26部に、ポリアミド樹脂としてN-メトキシメチル化ナイロン(商品名トレジンEF-30T、帝国化學工業(株)製)を用いた以外は実施例7と同様に電子写真感光体を作製し、実施例14とした。

【0062】実施例15~28

酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体(被覆率50重量%、粉体比抵抗700Ωcm)120部とレゾール型フェノール樹脂(商品名プライオーフェンJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70%)70部と2-メトキシ-1-

プロパンオール100部とからなる溶液を約20時間ボーラルミルで分散し、導電性粒子樹脂分散層用塗布液を調製した（この塗布液に含有するフィラーの平均粒径は0.22μmであった）。この液を外径φ29.92mm、内径φ28.5mm、長さ260mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法によって塗布し、140°Cで30分間加熱硬化することにより、膜厚15μmの導電性粒子樹脂分散層を形成し、これを導電性支持体とした。導電性支持体を上記のように代えた以外は実施例1～14と同様に電子写真感光体を作製し、実施例15～28とした。

【0063】実施例1～28に関して、1mm角の基盤の目状に切込を入れた後、マイラーテープを貼りつけ剥離試験を行った。マイラーテープ上に残った感光層が3%未満の場合を◎、5%未満の場合○、10%未満の場合△、10%以上の場合を×として表1の密着性の項目にその結果を示した。

【0064】また、光量及び帶電設定を変えられるよう

に改造した日本ヒューレット・パッカード（株）製プリンターLaser Jet 4000に、作製した電子写真感光体を設置し暗部電位及び露光部電位を低温低湿（15°C、10%RH）、高温高湿（30°C、80%RH）で測定し、画像評価を行った結果及び5000枚プリント後に同様な評価を行った結果を表1（低温低湿結果）、表3（高温高湿結果）に示した。なお、白抜け及び黒ボチの画像評価及びゴーストの評価は、全く見られなかった場合には◎、ごくわずかに観察される場合は○、わずかに観察される場合は△、観察される場合は×とした。

【0065】また、液安定性として、用いた中間層用液を固形分濃度が変化しないように、2週間大気中で循環させた後の状態を観察し、作製時と変化無ければ○、粘度が20%以上増加していた場合を△、ゲル化が観察された場合を×とし、表1及び表2に示した。

【0066】

【表1】

試料	密着性	低温低湿環境下での評価					耐久5000枚後の評価					液安定性	
		暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ		ゴースト		暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ			
				ネガ	ポジ	ネガ	ポジ			ネガ	ポジ		
実施例1	○	700	180	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例2	○	700	185	○	○	○	○	700	190	○	○	○	
実施例3	○	695	190	○	○	○	○	695	195	○	○	○	
実施例4	○	695	180	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例5	○	700	195	○	○	○	○	705	185	○	○	○	
実施例6	○	705	180	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例7	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例8	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例9	○	705	195	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例10	○	690	180	○	○	○	○	700	190	○	○	○	
実施例11	○	700	185	○	○	○	○	695	185	○	○	○	
実施例12	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例13	○	705	195	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例14	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例15	○	700	180	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例16	○	700	185	○	○	○	○	700	190	○	○	○	
実施例17	○	695	190	○	○	○	○	695	195	○	○	○	
実施例18	○	695	180	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例19	○	700	195	○	○	○	○	705	185	○	○	○	
実施例20	○	705	180	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例21	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例22	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例23	○	705	195	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例24	○	690	180	○	○	○	○	700	190	○	○	○	
実施例25	○	700	185	○	○	○	○	695	185	○	○	○	
実施例26	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	
実施例27	○	705	195	○	○	○	○	700	185	○	○	○	
実施例28	○	700	185	○	○	○	○	700	180	○	○	○	

【表2】

【0067】実施例1～28の中間層塗布液は液安定性も良く、電子写真感光体とした場合にも、高感度でありながら、支持体との密着性が良好であり、環境変化や耐久試験によらず白抜け、黒ボチが無く、ゴーストも発生しない特性を有していることが分かった。

【0068】比較例 1

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を用いなかつた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、比較例1とした。

【0069】比較例2

中間層の塗布液のポリアミド樹脂溶液を1150部とした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、比較例2とした。

【0070】比較例 3

中間層の塗布液のアセチルアセトンを用いなかった以外は実施例3と同様に塗布液を調製したが、1時間後にはゲル化し、感光体作製はできなかった。

【0071】比較例4

中間層の塗布液の樹脂としてポリアミド樹脂の代わりに
ブチラール樹脂（商品名エスレック BM-S、积水化学
工業（株）製）を用いた以外は実施例 1～7 と同様に電子
写真感光体を作製し、比較例 4 とした。

【0072】比較例5

中間層の塗布液の水を用いなかった以外は実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、比較例5とした。

【0073】比較例6

中間層の塗布液に3-アミノプロピルトリメトキシシランを8部加えた以外は実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、比較例6とした。

【0074】比較例7

中間層の塗布液のジルコニウムテトラ- n -ブトキサイドに代えてジルコニウムアセチルアセトネートを加え、アセチルアセトンを用いなかつた以外は実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、比較例7とした。

【0075】比較例8

電荷発生層の塗布液の電荷発生材料として χ 型無金属フタロシアニンを用いた以外は実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、比較例8とした。

[0076] 比較例9

電荷発生層の塗布液の電荷発生材料として ϵ 型銅フタロシアニンを用いた以外は実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、比較例9とした。

【0077】比較例1～9に関して、実施例1と同様に評価を行った。結果を表3及び表4に示す。

試料	密着性	低温低湿環境下での評価					耐久5000枚後の評価					液安定性	
		暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト			
					ネガ	ポジ				ネガ	ポジ		
比較例1	×	700	185	○	×	○	720	220	○	△	△	○	
比較例2	○	700	185	-	-	-	700	180	-	-	-	○	
比較例3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	
比較例4	○	710	200	△	×	-	720	210	○	-	-	○	
比較例5	△	710	190	○	×	△	725	180	○	△	△	○	
比較例6	○	710	185	○	×	○	725	200	○	△	△	○	
比較例7	○	710	185	○	×	○	725	210	○	△	△	○	
比較例8	○	710	230	△	×	○	750	290	○	×	○	○	
比較例9	○	710	250	△	×	○	735	290	△	×	△	○	

【表4】

試料	高温高湿環境下での評価					耐久5000枚後の評価					液安定性	
	暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト		暗部電位 (-V)	露光部電位 (-V)	白抜け 黒ボチ	ゴースト			
				ネガ	ポジ				ネガ	ポジ		
比較例1	700	175	○	△	△	720	210	○	△	×	○	
比較例2	700	175	△	△	△	700	170	×	○	△	△	
比較例3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	
比較例4	710	190	△	-	-	720	200	-	-	-	○	
比較例5	710	180	○	△	×	725	170	△	△	△	○	
比較例6	710	175	○	△	△	725	200	○	△	×	○	
比較例7	710	175	△	△	×	725	200	○	△	×	○	
比較例8	710	230	△	△	×	750	290	○	△	△	○	
比較例9	710	240	△	△	×	735	280	△	△	△	○	

【0078】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、長波長域において十分な感度を有し、白抜け、黒ボチが無く、耐久及び環境変動によつても電位が安定し、ポジ及びネガの両ゴーストが発生しないと言う顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折パターンを示す図

【図2】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図。

【符号の説明】

1 本発明の電子写真感光体

2 軸

3 一次帯電手段

4 画像露光光

5 現像手段

6 転写手段

7 転写材

8 像定着手段

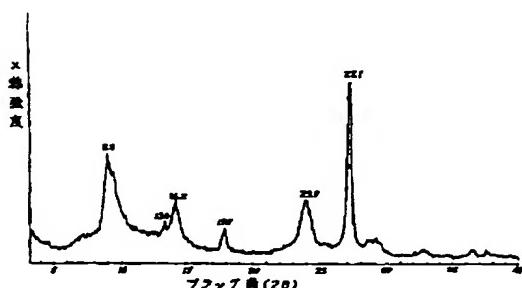
9 クリーニング手段

10 前露光光

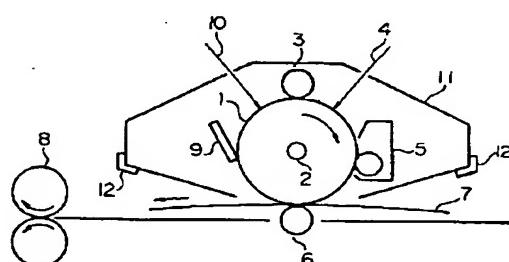
11 プロセスカートリッジ

12 レール

【図1】



【図2】



21

フロントページの続き

(72)発明者 関戸 邦彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 前田 達夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 宮崎 元
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

22